



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 05 672 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**D 06 N 7/00**  
B 32 B 29/00  
B 32 B 9/00  
B 29 C 47/06

⑯ Aktenzeichen: 198 05 672.9  
⑯ Anmeldetag: 12. 2. 98  
⑯ Offenlegungstag: 19. 8. 99

⑯ Anmelder:  
Gebrüder Rasch GmbH & Co., 49565 Bramsche, DE  
⑯ Vertreter:  
Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189  
Wiesbaden

⑯ Erfinder:  
Neumann, Frank-Martin, 33647 Bielefeld, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Vollständig kompostierbarer mehrlagiger Wandbekleidungsverbund und Verfahren zu dessen Herstellung  
⑯ Vollständig kompostierbarer mehrlagiger Wandbekleidungsverbund, aufweisend von der wandnahen zur Sichtseite hin  
a) wenigstens eine Tapetenlage aus Papier,  
b) daran anschließend eine Beschichtungslage aus thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren und gegebenenfalls auf b),  
c) eine oder mehrere Bedruckungslagen,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Beschichtungslage aus einem biologisch abbaubaren Material besteht, welches im Abbautest gemäß OECD 301 B nach 28 Tagen einen Abbau von > 25% erzeugt.  
Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von vollständig kompostierbaren mehrlagigen Wandbekleidungsverbunden der eingangs genannten Art.  
Die Kompostierbarkeit des mehrlagigen Wandbekleidungsverbundes ist besser als die Kompostierbarkeit der am Aufbau des Wandbekleidungsverbundes beteiligten Materialien jeweils für sich allein gesehen. D. h. innerhalb des Mehrschichtenverbundes der Wandbekleidung vertreibt die am schlechtesten kompostierbare Komponente schneller als die vergleichbare Einzelschicht unter entsprechenden Kompostierungsbedingungen.

**DE 198 05 672 A 1**

**DE 198 05 672 A 1**

# DE 198 05 672 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen vollständig kompostierbaren mehrlagigen Wandbekleidungsverbund aufweisend von der wandnahen Seite zur Sichtseite hin a) wenigstens eine Tapetenlage aus Papier, b) daran anschließend eine Beschichtungslage aus thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren und gegebenenfalls auf b) c) eine oder mehrere Bedruckungslagen.

5 Ferner bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung solcher Verbundwandbekleidungen.

Im allgemeinen müssen Wandbekleidungsverbunde eine ausreichende Permeabilität für Wasserdampf sowie eine ausreichende Dimensionsstabilität beim Befestigen aufweisen.

10 Im Stand der Technik zu Wandbekleidungszwecken eingesetzte Tapeten weisen hierzu in aller Regel PVC haltige Imprägnierungen auf und sind somit nicht ohne weiteres biologisch abbaubar. Lediglich sogenannte Rauhfaser tapeten sind unter Verzicht auf kunststoffhaltige Imprägnierungen erhältlich, sobald jedoch eine Struktur der Tapete oder eine Bedruckung erwünscht ist, wird aus Gründen der Dimensionsstabilität eine Stabilisierung mit PVC haltigen Materialien unverzichtbar.

15 Es ist somit sehr wünschenswert, bedruckbare Wandbekleidungsverbunde unter Verzicht auf nicht biologisch abbaubare Materialien zur Verfügung zu stellen, bei denen aber dennoch die papiere Tapetenlage ausreichend gestützt ist ohne dabei die Durchlässigkeit des Gesamtverbundes auf ein nichtvertretbares Maß herabsinken zu lassen. Weiterhin soll der zu schaffende Wandbekleidungsverbund alle Anforderungen an Tapeten erfüllen und zugleich hervorragend biologisch abbaubar (kompostierbar) sein. Ferner soll ein Verfahren zur Herstellung von vollständig kompostierbaren mehrlagigen Verbundbekleidungen angegeben werden.

20 Gelöst werden diese Aufgaben durch einen Wandbekleidungsverbund der eingangs genannten Art mit den Merkmalen des kennzeichnenden Teils von Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen werden in den von Anspruch 1 abhängigen Unteransprüchen unter Schutz gestellt, während in verfahrenstechnischer Hinsicht der Gegenstand des Anspruchs 7 eine Lösung der der Erfindung zugrunde liegenden Probleme präsentiert.

25 Überraschenderweise gelingt es bei einem mehrlagigen Wandbekleidungsverbund, bei dem die Beschichtungslage b) welche mit mindestens einer Tapetenlage aus Papier a) verbunden ist und welche gegebenenfalls ein oder mehrere Bedruckungslagen c) aufweist, dadurch, daß die Beschichtungslage b) aus einem thermoplastisch verarbeitbaren Polymer besteht, welches im Abbaustest gemäß OECD 301 B nach 28 Tagen einen Abbau von >25% erzeugt, eine Tapete zur Verfügung zu stellen, welche eine hervorragende biologische Abbaubarkeit (Kompostierbarkeit) aufweist. Hierbei überrascht insbesondere, daß die Kompostierbarkeit des mehrlagigen Wandbekleidungsverbundes besser ist, als die Kompostierbarkeit der am Aufbau des Wandbekleidungsverbundes beteiligten Materialien jeweils für sich allein gesehen. D.h. innerhalb des Mehrschichtenverbundes der Wandbekleidung verrotet die am schlechtesten kompostierbare Komponente (beispielsweise die Schicht aus Kunststoff) schneller als die vergleichbare Einzelschicht unter entsprechenden Kompostierungsbedingungen. Dieser quasi synergistische Effekt war nicht vorhersehbar und ist somit als völlig überraschend einzustufen.

30 Im Rahmen der Erfindung wird dabei unter "Kompostierbarkeit" eine Eigenschaft der einzelnen eingesetzten Materialien sowie des gesamten Verbundes – also des mehrlagigen Wandbekleidungsverbundes – verstanden, wobei die Kompostierbarkeit in bestimmten Zusammenhang zur biologischen Abbaubarkeit steht. Insbesondere bedeutet Kompostierbarkeit biologische Abbaubarkeit im Boden unter Kompostierbedingungen. Dabei sind biologisch abbaubare Polymere und Kunststoffe Materialien, die durch Mikroorganismen quantitativ in entweder  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgewandelt werden, unter aeroben bzw. anaeroben Bedingungen.

35 Zur Untersuchung der Kompostierbarkeit existieren eine Reihe von Tests, wie beispielsweise Tests mit isolierten Enzymen, Kunststoff- oder Folienkompostiertests, bei denen Kunststoffbeschichtungen oder Kunststofffolien bei 58°C in ausgereiften Kompost eingegraben und der biologische Abbau visuell bonitiert wird oder Abbaustests in Kompostierversuchen oder Erdeingrabversuche.

40 Im erfindungsgemäßen Sinne heißt vollständig oder gut kompostierbar, daß ein Material im biologischen Abbaustest gemäß OECD 301 B nach 28 Tagen einen Abbau von >25% erzeugt. Dies wird vorzugsweise sowohl von den einzelnen Schichten oder Lagen des erfindungsgemäßen mehrlagigen Wandbekleidungsverbundes erfüllt, als auch vom Verbund insgesamt oder sogar noch übertroffen. Die Meßmethode wird im Beispielteil eingehender erläutert.

45 50 Außerdem ist es bei der Erfindung besonders bemerkenswert, daß sofern ein oder mehrere Bedruckungslagen vorhanden sind, diese Bedruckungslagen ebenfalls aus biologisch abbaubaren Materialien bestehen. Die zum Einsatz kommenden Farbpigmente werden unter dem Aspekt der Kompostierbarkeit ausgewählt und fügen sich mit ihrer an sich guten biologischen Abbaubarkeit (Kompostierbarkeit) hervorragend in das Gesamtkonzept einer vollständig kompostierbaren Tapete ein. Damit stellt die Erfindung eine universell als Wandbekleidungersatz für vielfältige Zwecke verwendbare Verbundwandbekleidung zur Verfügung.

### Die papiere Tapetenlage a)

60 Der Grundaufbau des erfindungsgemäßen Wandbekleidungsverbundes sieht als Basis a) wenigstens eine Tapetenlage aus Papier vor. Diese wird als wandnah bezeichnet, womit klargestellt wird, daß die wenigstens eine Tapetenlage aus Papier bei bestimmungsgemäßer Verwendung in Kontakt mit dem zu bekleidenden Wandteil ist. Der Aufbau der Basischicht a) aus Papier ist variabel und mithin vielfältig abwandelbar, insbesondere kann eine Mehrzahl von Papierschichten vorgesehen sein, die gegebenenfalls auch mit Zwischenschichten aus Haftvermittlern oder anderen Materialien miteinander verbunden sein können. Es ist jedoch im einfachsten Falle bevorzugt, daß es sich bei der Basisschicht a) um eine einzige Tapetenlage aus Papier handelt. Dabei ist grundsätzlich jedes dem Fachmann geläufige Papiermaterial für die Basisschicht a) des erfindungsgemäßen mehrlagigen Wandbekleidungsverbundes einsetzbar. In besonders zweckmäßiger Ausgestaltung handelt es sich bei der Tapetenlage a) um holzhaltiges Rohpapier, womit eine besonders gute Permeabilität der Basisschicht a) erreicht wird. Es kann sich hierbei allerdings auch um holzfreies Papier handeln. Des wei-

# DE 198 05 672 A 1

teren kann das Papier zur Verminderung der Papiervergilbung behandelt werden. Verfahren hierzu sind in den Patentschriften DE 36 30 772 und EP 0 261 316 beschrieben. Von derlei natürlichen Materialien ist dem Fachmann bekannt, daß sie biologisch abbaubar sind und über eine brauchbare Kompostierbarkeit verfügen.

## Die Beschichtungslage b)

5

Im Falle der Erfindung bildet die Basisschicht a) mit einer Beschichtungslage b) aus thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren einen Verbund. Dabei dient die Beschichtungslage aus thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren b) insbesondere zur Strukturerhaltung des mehrlagigen Wandbekleidungsverbundes.

10

Erfindungsgemäß werden nun ausschließlich solche Strukturerhaltungsschichten b) eingesetzt, die über eine an sich gute biologische Abbaubarkeit im OECD 301 B-Test und zugleich über eine ausreichend hohe Permeabilität bei einer bestimmten Schichtdicke verfügen. Unter den in Frage kommenden Materialien haben sich in bevorzugter Ausführungsform insbesondere Schichten aus biologisch abbaubarem Polycaprolacton, Polyestertern, Polyesteramiden, Polylactiden und/oder aus Stärke bewährt.

15

### b1) Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)

20

Poly( $\epsilon$ -caprolactone) sind ein bevorzugtes Kunststoffmaterial für die Beschichtungslage aus thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren b) des erfindungsgemäßen Wandverkleidungsverbundes. Poly( $\epsilon$ -caprolactone) sind durch Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton in Gegenwart von Aluminiumisopropoxid erhältlich. Das erhaltene Polymer gleicht in vielen Eigenschaften einem LLDPE (linear low density poly ethylene), fühlt sich wachsartig an und ist vollständig bioabbaubar. Poly( $\epsilon$ -caprolacton) ist bereits seit mehr als 20 Jahren kommerziell erhältlich, wurde jedoch bislang nicht als Stabilisierungsschicht für Tapeten eingesetzt, weder als Beschichtungslage in Form von aufgesprühten Massen noch als Folien-schicht.

25

Ein besonders geeignetes PCL ist unter der Produktbezeichnung TONE<sup>®</sup> Polymers erhältlich. TONE<sup>®</sup> Polymere besitzen eine scharfen Schmelzpunkt bei 60°C. Sie zeigen ein hervorragendes Haftvermögen und gute mechanische Eigenschaften. Sie sind gut verträglich mit vielen anderen Polymeren und Füllstoffen und lassen sich im wesentlichen nach konventionellen Methoden ver- und bearbeiten.

30

TONE<sup>®</sup> Polymere sind in geeigneten Umgebungen wie Kompost, Erde und Klärschlamm biologisch abbaubar, wobei sowohl beim Pilz-Wachstum gemäß ASTM G-21-70, bei Labor-Erd eingrabung, bei Erdeingrabung im Freilandversuch, bei der Testmethode "Kompostierversuch" und im aeroben Biometertest nach ASTM D 5209-92 signifikant gute Bioabauergebnisse erhalten werden.

35

### b2) Polyesteramide

35

Polyesteramidmaterialien, die für Beschichtungen in Frage kommen, welche im Verbund mit Papierlagen im Rahmen der Erfindung geeignet sind, weisen im allgemeinen relativ hohe Molekulargewichte mit Estergehalten zwischen 30 und 70 Gew.-% auf, sind leicht und reproduzierbar herstellbar und verfügen über gute mechanische Eigenschaften auch zur Herstellung von transparenten Folien sowie über eine gute biologische Abbaubarkeit bzw. Kompostierbarkeit. Solche Materialien sind beispielsweise aus der EP 0 641 817 A2 bekannt. Die aliphatischen Polyesteramide weisen aliphatische Ester- und aliphatische Amidstrukturen auf und besitzen Schmelzpunkte von mindestens 75°C. Der Gewichtsanteil der Esterstrukturen liegt zwischen 30 und 70%, der Anteil der Amidstrukturen zwischen 70 und 30%. Die zur Herstellung der Folien geeigneten Copolymeren haben ein mittleres Molekulargewicht (MW ermittelt nach Gel Chromatographie in m-Kresol gegen Standard Polystyrol) von 10.000 bis 300.000, vorzugsweise 20.00 bis 150.000.

40

Die Synthese solcher Polyesteramide erfolgt bevorzugt durch Mischen der Amide bzw. esterbildenden Ausgangskomponenten und Polymerisation bei erhöhter Temperatur unter Eigendruck und anschließendes Abdestillieren des Reaktionswassers sowie überschüssiger Monomere im Vakuum und bei erhöhter Temperatur. Die Anordnung der Ester- bzw. Amidsegmente erfolgt durch die Synthesebedingungen rein statistisch, d. h. diese Verbindungen sind nicht als thermoplastische Elastomere sondern als Thermoplaste zu bezeichnen. Die Struktur von thermoplastischen Elastomeren wird in der Fachliteratur mit "gleichzeitigem Vorliegen weicher und elastischer Segmente mit hoher Dehnbarkeit und niedriger Glastemperatur (auf Tg-Wert) sowie harter und kristallisierbarer Segmente mit geringer Dehnbarkeit, hohem Tg-Wert und der Neigung zur Asoziatbildung" beschrieben. Diese Segmentanordnung ist nicht gegeben. Allerdings sind auch Blockcopolymere mit Ester- und Amidstrukturen, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung haben, kompostierbar. Ihre Synthese ist jedoch im allgemeinen bedeutend aufwendiger.

45

Die zur Herstellung der Copolymeren b2) verwendeten Monomere können aus folgenden Gruppen stammen: Dialkohole wie Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglycol und andere, und/oder Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und andere auch in Form ihrer jeweiligen Ester (Methyl, Ethyl- usw.) und/oder Hydroxycarbonsäuren und Lactone wie Caprolacton und andere und/oder Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin usw. und/oder zyklische Lactame wie Epsilon-Caprolactam oder Laurinlactam usw. und/oder omega-Aminocarbonsäure wie Aminocapronsäure usw. und/oder Mischungen (1 : 1 Salze) aus Dicarbonsäure wie Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Diaminen wie Hexamethylendiamin, Diaminobutan usw.

50

Ebenso können sowohl Hydroxyl- oder Säure-terminierte Polyester mit Molekulargewichten zwischen 200 und 10.000 als esterbildende Komponente eingesetzt werden. Die Synthese kann sowohl nach der Polyamidmethode durch stöchiometrisches Mischen der Ausgangskomponenten gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser und anschließendes Entfernen von Wasser aus dem Reaktionsgemisch als auch nach der Polycstermethode durch Zugabe eines Überschusses an Diol mit Veresterung der Säuregruppen und nachfolgender Umesterung bzw. Umapidierung dieser Ester erfolgen. In diesem zweiten Fall wird neben Wasser auch der Überschuß an Glycol wieder abdestilliert.

55

Bevorzugt werden von den genannten Monomeren im Sinne der Erfindung zur Herstellung von Polyesteramiden für

60

65

# DE 198 05 672 A 1

biologisch abbaubare Wandbekleidungen Caprolactam, Diol und Dicarbonsäure in der gewünschten Stöchiometrie gemischt.

Die einsetzbaren Polyesteramide b2) können weiterhin 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% an Verzweigern enthalten. Diese Verzweiger können z. B. trifunktionelle Alkohole wie Trimethylolpropan oder Glycerin, tetrafunktionelle Alkohole wie Pentaerythrit, trifunktionelle Carbonsäuren wie Zitronensäure sein. Die Verzweiger erhöhen die Schmelzviskosität der erfindungsgemäßen Polyesteramide soweit, daß unter anderem Extrusionsblasformen dieser Polymere möglich wird. Der biologische Abbau dieser Materialien wird dadurch nicht behindert.

Im Rahmen der Erfindung einsetzbare aliphatische Polyesteramide b2) haben Esteranteile zwischen 35 und 80 Gew.-%, enthalten aliphatische Dialkohole mit einer Kettenlänge von C<sub>2</sub> bis C<sub>12</sub>, bevorzugt C<sub>2</sub> bis C<sub>5</sub>, aliphatische Dicarbonsäuren oder deren Estern mit einer Kettenlänge von C<sub>2</sub> bis C<sub>12</sub>, bevorzugt C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub>, omega-Aminocarbonsäuren mit einer Kettenlänge von C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>, bevorzugt C<sub>4</sub> bis C<sub>6</sub>, bzw. zyklische Lactame mit einer Ringgröße von C<sub>5</sub> bis C<sub>12</sub>, bevorzugt C<sub>5</sub> bis C<sub>11</sub>, bzw. ein 1 : 1 Salz aus aliphatischer Dicarbonsäure und aliphatischem Diamin mit einer Kettenlänge von C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub>, bevorzugt C<sub>4</sub> bis C<sub>6</sub>, mit gegebenenfalls 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-% an Verzweiger. Sie haben einen Schmelzpunkt von mehr als 75°C und ein Molekulargewicht MW > 30.000.

15 Die für die Folienherstellung oder als Lage b2) geeigneten aliphatischen Polyesteramide können als Zusatzstoffe von 0 bis 50 Gew.-% anorganischer oder organischer Füller bzw. Verstärkungsstoffe, mineralische Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmente, Farbstoffe, Nukleirungsmittel, Kristallisatoren, Beschleuniger bzw. Verzögerer, Fließhilfsmittel, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel sowie modifizierte bzw. nichtmodifizierte Kautschuke enthalten. Bevorzugt ist bei den genannten Zusatz- und Hilfsstoffen darauf zu achten, daß die Kompostierbarkeit der Polyesteramide im wesentlichen nicht nachteilig beeinträchtigt wird.

## b3) Polyester

Neben diesen Polyesteramiden sind als biologisch abbaubare Ware (Folie oder Beschichtung) insbesondere Polyester, 25 vor allem biologisch abbaubare Copolyester sowie deren Blends mit Stärke geeignet. Das Grundgerüst der biologisch abbaubaren Polyester bilden Copolyester aus an sich bekannten aliphatischen Diolen, aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren. Alle verwendeten Monomere sind biologisch abbaubar und ökotoxikologisch unbedenklich. Von besonderem Interesse ist der statistische Einbau der aromatischen Dicarbonsäureeinheiten, da bei Vorhandensein von längeren aromatischen Blöcken nur schwierig eine vollständige Abbaubarkeit erreicht wird.

30 Das Grundgerüst der erfindungsgemäß wertvollen Copolyestersysteme basiert auf Vorprodukten zu denen auf der  $\alpha,\omega$ -Diol-Seite u. a. 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol sowie auf Seite der Dicarbonsäuren bei den aliphatischen Verbindungen Adipinsäure, Sebacinsäure usw. und bei den aromatischen Verbindungen u. a. Terephthalsäure gehören.

35 Von wichtiger Bedeutung für die praktische Anwendung sind zusätzliche Modifikationen an diesem Grundgerüst. Durch werden verbesserte Copolyester erhalten. Es können zum Beispiel durch Einbau von hydrophilen Komponenten, verzweigend wirkenden Monomeren und/oder von Verbindungen, die zu einer Kettenverlängerung und damit Erhöhung des Molekulargewichts führen, gezielt biologisch abbaubare Copolyester für Folienanwendungen erhalten werden, die elastisch sind und eine hohe Reißfestigkeit und -dehnung aufweisen.

40 Für die statistischen Copolymersysteme existiert hinsichtlich der Zusammensetzung der Monomeranteile ein optimaler Bereich zwischen Abbaubarkeit einerseits und Materialeigenschaften andererseits, der bei aromatischen Säureanteilen (bezogen auf den Gesamtsäureanteil) von ca. 35–55 mol-% liegt. Insbesondere Copolymeren aus 1,4-Butandiol, Adipinsäure und Terephthalsäure zeigen sehr gute Anwendungseigenschaften (z. B. Schmelzpunkte bis 150°C, Reißfestigkeit und Reißdehnung vergleichbar mit Polyethylen). Die Copolyester können mittels konventioneller Polykondensationsmethoden hergestellt werden. Sie lassen sich in der Regel mit konventionellen Techniken ver- und bearbeiten. Neben einer an sich guten biologischen Abbaubarkeit, gleich ob im Erdeingravversuch nach DIN 53 739 oder im Kompostimulationstest, ist es weiter hervorzuheben, daß die Copolyester die günstige Möglichkeit eröffnen, die Abbaubarkeit in gewissen Grenzen zu steuern.

45 Je nach Zusammensetzung der Copolyester ergeben sich jedoch in gewissen Grenzen unterschiedliche Abbaugeschwindigkeiten in natürlichen Medien wie Erde oder Kompost.

50 Auch Blends aus Copolyester und Stärke sind geeignet. Aus nativer Weizen-, Mais oder Kartoffelstärke und einem Weichmacher wie Glycerin wird in einem Extruder zunächst thermoplastische Stärke hergestellt und dann "on line" mit dem Copolyester zu einem Blend verarbeitet. Wichtige Parameter sind ein vollständiger Aufschluß der nativen Stärke im Extruder (das heißt Zerstörung der kristallinen Überstrukturen im Stärkekorn, aber kein Molekulargewichtsabbau) und die Einstellung der gewünschten Blendmorphologie. Der Copolyester liegt dabei als kontinuierliche Phase vor, in welche die thermoplastische Stärke fein dispers eingeschlagen ist. Durch diese gezielte Hydrophobierung der Stärke wird die für viele Anwendungsbereiche notwendige Wasserresistenz des Stärkeblends erreicht. Daraus hergestellte Beschichtungen oder Folien zeigen gute mechanische Eigenschaften wie hohe Reißfestigkeit und -dehnung, sind antistatisch, durchlässig für Sauerstoff und Wasserdampf, bedruckbar, siegfähig und zeichnen sich durch einen ausgesprochen angenehmen Griff aus.

60

## b4) Polylactide (PLA)

55 Im Rahmen der Erfindung sind auch Polylactide als Beschichtungslage b) des erfindungsgemäßen Verbundes geeignet und bevorzugt. Polylactide (PLA's) sind durch Polymerisation von Milchsäure erhältlich, welche beispielsweise durch Fermentation von Carbohydraten mit *Lactobacillus* zugänglich ist. Die Polymerisation zum Polylactid vollzieht sich über die Zwischenstufe eines zyklischen Dimeren. Polylactide haben beispielsweise als ECO-PLA Eingang in den Stand der Technik gefunden. Polylactide sind wiedererneuerbare Biokunststoffe, welche bioabbaubar und kompostierbar sind. Aus Polylactiden können Fasern, Folien und Formkörper hergestellt werden, wobei die mechanischen Eigenschaften

# DE 198 05 672 A 1

häufig durch Copolymerisation mit Glycoliden oder  $\epsilon$ -Caprolacton verbessert werden können.

Im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugt ist das unter der Bezeichnung  $^{\circ}$ Lacea von der Fa. Mitsui Toatsu erhältliche Polylactid.  $^{\circ}$ LACEA-Polymer basieren auf nachwachsenden Rohstoffen, sind vielfältig verarbeitbar und hervorragend biologisch abbaubar. Von besonderem Interesse sind dabei u. a. nach einem neuartigen Verfahren durch direkte Polykondensation erhältliche höhermolekulare PLA's. Im Gegensatz zu PLA's, welche auf herkömmliche Weise durch Ringöffnungspolymerisation erhalten werden, haben die durch Direktkondensation polymerisierten Produkte hervorragende mechanische Eigenschaften, insbesondere zur Verarbeitung als Folien oder Formlemente.

Produkte mit mittleren Molekulargewichten  $M_w$  zwischen  $1 \times 10^6$  und  $1 \times 10^7$  geben besonders günstige Eigenschaften. Bevorzugt sind vor allem  $M_w$ -Bereiche zwischen 2 und  $5 \times 10^6$ . Zusätzlich hat sich gezeigt, daß Copolymeren aus D-Milchsäure und L-Milchsäure besonders zweckmäßige Eigenschaften aufweisen. Nachdem ein durch direkte Kondensation von L-Milchsäure und D-Milchsäure erhältliches Copolymer die L- und D-Milchsäure-Einheiten in statistischer Zuverteilung enthält – im Gegensatz zur Ringöffnungspolymerisation – ist auch die Bioabbaubarkeit von Copolymer-PLA's ganz ausgezeichnet.

## b5) Stärken

15

Erfindungsgemäß sind auch Stärken ein bevorzugtes Kunststoffmaterial für die Beschichtungslage b) des Wandverkleidungsverbundes. Stärke besteht aus zwei Makromolekülen, Amylose (lineare Stärkeketten) und Amylopektin (verzweigte Stärkeketten), die in ihrer natürlichen Zusammensetzung zur Herstellung des biologisch abbaubaren Kunststoffmaterials geeignet sind.

20

Besonders geeignete Stärken auf Basis nachwachsender Rohstoff sind thermoplastische Stärken. Das Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Stärken beruht auf der Technologie der Compoundierextrusion und der Reaktionscompoundierextrusion. Hierbei wird das getrocknete Agrarprodukt Stärke durch Compoundierung im Extruder unter Verwendung eines Quell- oder Plastifizierungsmittels (z. B. Glycerin, Sorbitol) ohne Zugabe von Wasser in thermoplastische Stärke umgewandelt. Durch das Schmelzen bei einer Temperatur von 100–300°C, vorzugsweise 120–220°C wird eine permanente Umlagerung der molekularen Struktur der Stärke erreicht. Thermoplastische Stärken rekristallisieren im Gegensatz zur destrukturierter Stärke nicht. Destrukturierte Stärke entsteht, falls Stärke mit einem Feuchtigkeitsgehalt von mehr als 5% unter Druck und Temperatur plastifiziert wird. Daher wird die handelsübliche native Stärke, die 14% Wasser, Kartoffelstärke sogar 18% Wasser enthält, zunächst durch Entgasung getrocknet.

25

Der kristalline Anteil thermoplastischer Stärke beträgt im allgemeinen weniger als 5% und nimmt durch Lagerung nicht zu. Der kristalline Anteil destrukturierter Stärke ist nach dem Schmelzvorgang ebenfalls gering, vergrößert sich aber mit der Zeit. Dieses Merkmal spiegelt sich im Glasumwandlungspunkt wider, der bei thermoplastischer Stärke bei –40°C verbleibt, während er bei destrukturierter Stärke vergleichsweise wieder auf über 0°C ansteigt. Aus diesen Gründen werden destrukturierte Stärke und Werkstoffe auf deren Basis bei Lagerung allmählich spröde. Daher bestehen gravierende Unterschiede in der Kunststoffverarbeitungstechnologie zwischen den beiden Stärkarten.

30

Es können auch Polymermischungen mit weiteren abbaubaren Polymerkomponenten auf Basis der thermoplastischen Stärken zur Herstellung der Beschichtungslage b) verwendet werden. Bekannte abbaubare Polymerkomponenten sind beispielsweise aliphatische Polyester, zu diesen gehören beispielsweise Polymilchsäure, Polycaprolacton sowie maßgeschneiderte Copolyester aus aliphatischen Diolen und aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren, abbaubare Polyesteramide, Polyesterurethane, Polyvinylalkohole, Celluloseester oder -ether, Polyethylenoxidpolymere sowie Mischungen davon. Diese Komponenten bilden mit thermoplastischer Stärke in wasserfreier Schmelze durch Esterreaktion und/oder als Polymerkombinationen neue abbaubare Werkstoffe, die nach DIN 54900 kompostierbar sind. Weitere Additive sind beispielsweise natürliche Zuschlagstoffe und Plastifizierungsmittel wie Glycerin und deren Derivate sowie sechswertige Zuckeralkohole, wie Sorbit und deren Derivate.

35

Bei der Herstellung der Polymermischungen werden Phasenvermittler für die Homogenisierung der hydrophilen bzw. polaren Stärkephase und der hydrophoben bzw. unpolaren Polymerphase verwendet. Diese Phasenvermittler können entweder zugefügt werden oder bei einer bevorzugten Ausführungsform *in situ* entstehen. Als Phasenvermittler werden Blockcopolymeren verwendet, die u. a. in der WO 91/16375, EP 0 539 544, US 5 280 055 und EP 0 596 437 ausführlich beschrieben sind.

40

Die intermolekulare Compoundierung dieser unterschiedlichen Polymere erfolgt unter definierten Temperatur- und Scherbedingungen durch Ankopplung der Phasengrenzflächen, so daß die Verteilungsstruktur der dispersen Phase bei der Verarbeitung erreicht wird.

45

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Umlagerung der Molekularstruktur der nativen Stärke in einem optimalen Verarbeitungsfenster (Temperatur- und Scherbedingungen) durch Polymere, die unten beschrieben sind, erzeugt werden. Es entfällt somit die Notwendigkeit, daß bei der Herstellung von Polymermischungen, die auf thermoplastischen Stärken basieren, nicht zunächst die native Stärke mit einem Plastifizierungsmittel umgewandelt werden muß, bevor das weitere Polymer hinzudosiert wird. In quasi einem Arbeitsgang wird das Polymerblend in Schmelze unter trockenen Bedingungen durch Mischung von nativer Stärke bzw. Derivaten hiervon und abbaubaren hydrophoben Polymer hergestellt, wobei die native Stärke zu thermoplastischer Stärke umgewandelt wird.

50

Zu geeigneten hydrophoben, abbaubaren Polymeren gehören, ohne daß hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll, aliphatische Polyester, Polyestercopolymeren, Polyesteramide, Polyesterurethane und/oder Mischungen davon. Besonders geeignet sind Polyestercopolymeren und Polyesteramide sowie Mischungen davon. Durch die intermolekulare Ankopplung dieser Polymere an die Stärkephase und die homogene Verteilung der Polymerpartikel werden die physikalischen Eigenschaften beeinflußt. Insbesondere die hydrophoben Eigenschaften der Stärkekunststoffe werden erheblich gesteigert, die Feuchtigkeitsresistenz wird verbessert und die Versprödungstendenzen der thermoplastischen Stärke wird deutlich gesenkt.

55

Besonders geeignete Polymermischungen zum Einsatz im Tapetenbereich auf Basis des nachwachsenden Rohstoffs Stärke sowie Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung von Folien, die Stärke enthalten, sind u. a. in den Patenten und

60

65

# DE 198 05 672 A 1

Patentanmeldungen DE 43 17 696.8, DE 432 28 016.8, EP 0 479 964, EP-A-0 537 675, DE 43 17 692, EP 0 656 830, DE 196 16 500.8, EP 539 544, EP 542 155, PCT/EP 93/117 666, WO 95/04104, WO 96/19599, WO 96/31561, DE 196 24 641 offenbart.

Besonders geeignete thermoplastische Stärken sind unter der Produktbezeichnung BIOFLEX® (Folien auf Basis von thermoplastischer Stärke) und BIOPLAST® (Granulat auf Basis von thermoplastischer Stärke) von der Firma BIOTEC® erhältlich. Diese Polymere werden aus Pflanzenstärke und anderen vollständig biologisch abbaubaren Additiven hergestellt. Sie können auf konventionelle Weise verarbeitet werden und sind dank ihrer Zusammensetzung hervorragend biologisch abbaubar.

Für die Herstellung von Tapeten mit einer Beschichtung auf Basis der zuvor beschriebenen Biokunststoffe aus modifizierter thermoplastischer Stärke kann das Granulat, das durch das oben beschriebene Verfahren erhalten werden kann, verwendet werden. In einem zweiten Schritt wird dieses Granulat nach einem in der kunststoffverarbeitenden Industrie bekannten Verfahren zu einer Blas- oder Flachfolie verarbeitet. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Folie direkt in einem kontinuierlichen, einstufigen Prozeß aus den Rohstoffen hergestellt (siehe DE 42 28 016.8). Die Stärkefolie wird in einem Siegelprozeß mit dem Tapetenpapier verbunden, indem jeweils das verwendete Papier in einem Gewichtsanteil von 80–130g/m<sup>2</sup> und die Stärkefolie ebenfalls in einem Gewichtsanteil von 80–130g/m<sup>2</sup> von der Rolle durch eine Kaschieranlage mit beheizten Walzen bei einer Temperatur von 40–150°C, vorzugsweise bei ca. 70°C, gefahren und anschließend nach den bekannten Verfahren zu einer Relieftapete konfektioniert wird.

## Die Bedruckungslage c)

20 Eine erfindungsgemäße Verbundwandbekleidung kann optionell eine oder mehrere Bedruckungslagen c) aufweisen. Hierbei wird zur Verwirklichung des erfindungsgemäßen Gesamtkonzeptes bevorzugt die Wahl der für die Bedruckung eingesetzten Farben so getroffen, daß es sich um biologisch abbaubare Farbpigmente handelt, die nicht in den Körper eingebaut werden, also auch ungiftig sind. In bevorzugter Abwandlung der erfindungsgemäßen Wandbekleidung handelt es sich bei der Lage c) um eine Bedruckung, die überwiegend anionische Liefdruk-Farbpigmente aufweist.

25 Falls aus Gründen der Ästhetik oder Optik Farben oder Pigmente eingesetzt werden sollen, die der Anforderung biologisch abbaubar nicht in vollem Umfang genügen, so ist dies im übrigen nicht besonders schädlich, da der Anteil an Farbpigmenten bezogen auf die Gesamtmasse eines Wandbekleidungsverbundes verschwindend gering ist. Insbesondere ist in einem solchen Fall davon auszugehen, daß der Gewichtsanteil der Farbpigmente am Gesamtgewicht der Verbundwandbekleidung <1 Gew.-% ist.

## Die Kleber- oder Haftvermittlerlage d)

30 In einer weiteren zweckmäßigen Ausgestaltung ist zwischen den Lagen a) und b) des erfindungsgemäßen Verbundes eine Schicht d) angeordnet, wobei es sich bei der Schicht d) um einen biologisch abbaubaren Kleber auf Basis von Polyurethanprepolymer d1) oder einen Haftvermittler auf Basis von Polyetherepoxiden d2) handelt. Der Kleber oder Haftvermittler dient dabei insbesondere zur Verbesserung des Verbundes zwischen der Schicht a) und b), sofern die Haftung zwischen den beiden Schichten a) und b) bedingt durch den Herstellungsprozeß von vornherein nicht an sich ausreichend ist.

40

### d1) Polyurethanprepolymer-Kleber

Als Kleber ist im Rahmen der Erfindung ein Polyurethanprepolymeres mit Isocyanat End-Gruppen auf Basis von Diisocyanaten unterschiedlicher Reaktivität einsetzbar. Solche Verbindungen mit Isocyanatgruppen sind seit langem bekannt und können mit geeigneten Härtern – meist mehrfunktionellen Alkoholen – in einfacher Weise zu Hochpolymeren umgesetzt werden. So ist deren Verwendung als Dichtungsmasse, als Lack oder Klebstoff bekannt. Als Kleber insbesondere geeignet sind im Rahmen der Erfindung Polyurethanprepolymere mit endständigen Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität und mehrfunktionellen Alkoholen, die dadurch erhältlich sind, daß man in einem ersten Reaktionsschritt 2,4-Toluylen-diisocyanat mit mehrfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 umsetzt und nach Abreaktion praktisch aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen OH-Gruppen in einem zweiten Reaktionsschritt ein im Vergleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des 2,4-Toluylen-diisocyanat aus Reaktionsschritt eins reaktiveres Diisocyanat equimolar oder im Überschuß, bezogen auf noch freie OH-Gruppen, zusetzt, wobei gewünschtenfalls übliche Katalysatoren und/oder erhöhte Temperaturen angewendet werden.

In der ersten Stufe dieses Verfahrens nach dem der im Rahmen der Erfindung einsetzbare Kleber erhältlich ist, kann eine Vielzahl von mehrfunktionellen Alkoholen eingesetzt werden. Geeignet sind in dieser Stufe aliphatische Alkohole mit 2 bis 4 Hydroxylgruppen pro Molekül. Wenn gleich primäre wie auch sekundäre Alkohole eingesetzt werden können, sind die sekundären bevorzugt. So können insbesondere die Umsetzungsprodukte niedermolekularer mehrfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden mit bis zu 4 C-Atomen eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglycol, Propylenglycol, von den isomeren Butandionen oder Hexandionen mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butenoxid. Ferner können die Umsetzungsprodukte trifunktioneller Alkohole wie Glycerin, Trimethylolethan und/oder Trimethylpropan oder höher funktionelle Alkohole wie beispielsweise Pentaerythrit oder Zuckerkohole mit den genannten Alkenoxiden eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von 100 bis 10.000 vorzugsweise 1.000 bis 5.000 und insbesondere Polypropylenglycol.

65 Somit können je nach gewünschtem Molekulargewicht Anlagerungsprodukte von wenigen mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro mol oder aber von mehr als 100 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro mol an niedermolekulare mehrfunktionelle Alkohole eingesetzt werden. Weitere Polyetherpolyole sind durch Kondensation von zum Beispiel Glycerin oder Pentaerythrit unter Wasserabspaltung herstellbar. In der Polyurethan-Chemie gebräuchliche Polyole entstehen weiterhin durch Polymerisation von Tetrahydrofuran. Unter den genannten Polyetherpolyolen sind die Umset-

# DE 198 05 672 A 1

zungsprodukte von mehrfunktionellen niedermolekularen Alkoholen wie Propylenoxid unter Bedingungen, bei denen zumindest teilweise sekundäre Hydroxylgruppen entstehen, besonders geeignet. Weitere geeignete Polyetherpolyole sind z. B. in der DE 25 59 759 beschrieben.

Weiterhin sind im Rahmen der Erfindung verwendbar zur Herstellung des einsetzbaren Klebers Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von 200 bis 10.000. Nach einer ersten Ausführungsform können Polyetherpolyole verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit 1 bis 50 Mol Caprolacton entstehen. Weitere geeignete Polyetherpolyole sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschluß an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren oder deren reaktive Derivate zu Polyetherpolyolen kondensiert werden.

Geeignete Dicarbonsäuren sind hier Bernsteinsäure und ihre höheren Homologen mit bis zu 12 C-Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren. Als Tricarbonsäuren sind Zitronensäure oder Trimellitsäure geeignet. Im Sinne der Erfindung besonders geeignet sind Polyetherpolyole aus den genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an sekundären OH-Gruppen aufweisen.

Um Umsetzungsprodukte von 2,4-Tolylendiisocyanat mit mehrfunktionellen Alkoholen zu erhalten, welche erfindungsgemäß in der zweiten Reaktionsstufe als Lösungsmittel oder Reaktivverdünner eingesetzt werden können, ist es wichtig ein bestimmtes Verhältnis zwischen Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen einzuhalten. So entstehen geeignete Produkte, die nach Abreaktion der reaktiveren NCO-Gruppen noch OH-Gruppen enthalten, wenn die Anzahl der OH-Gruppen geteilt durch die Anzahl von Isocyanatgruppen zwischen 4 und 0,55 eingestellt wird, vorzugsweise zwischen 1 und 0,6.

In der zweiten Stufe werden zur Herstellung des Klebers in den OH- und NCO-funktionellen Reaktionsprodukten der ersten Reaktionsstufe als Reaktivverdünner symmetrische, dicyclische Diisocyanate mit den restlichen OH-Gruppen zur Reaktion gebracht. Die Menge der dicyclischen Diisocyanate, bezogen auf die Gesamtmenge der Diisocyanate in Stufe 1 und 2, beträgt 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-%. Für die Reaktion der zweiten Stufe beträgt das Molverhältnis OH-Gruppen : NCO-Gruppen, ausgedrückt als Quotient der OH-Gruppen geteilt durch Isocyanatgruppen, bevorzugt 0,5 bis 1,0, insbesondere 0,6 bis 0,8, bezogen auf restliche OH-Gruppen.

Bei der Auswahl der dicyclischen Diisocyanate ist es wichtig, daß die Reaktivität ihrer Isocyanatgruppen gegenüber Hydroxylgruppen höher liegt als die der endständigen Isocyanatgruppen des Reaktivverdünners. Somit sind in erster Linie die Diaryldiisocyanate geeignet. Bevorzugt sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder substituierte 4,4'-Diphenylmethandiisocyanate.

Die bevorzugt bei Temperaturen zwischen 40 und 100°C erhältlichen Produkte weisen einen substantiell vermindernden Anteil an freiem, monomeren Tolylendiisocyanat aber auch an freien, monomeren dicyclischen Diisocyanaten auf. So tritt bei großflächiger Anwendung der Prepolymeren bei erhöhten Temperaturen also etwa 80 bis 100°C keine Belästigung durch flüchtiges Tolylendiisocyanat auf. Ein weiterer Vorteil der Versfahrensprodukte ist ihre relativ geringe Viskosität, die sie z. B. für lösungsmittelfreie Klebstoffanwendungen geeignet macht.

Von solchen Prepolymeren war bekannt, daß sie sich in Substanz oder als Lösung in organischen Lösungsmitteln zum Verkleben von Kunststoffen, insbesondere zum Kaschieren von Kunststofffolien eignen, wobei übliche Härter, etwa mehrfunktionelle höhermolekulare Alkohole zugesetzt werden können (2 Komponentensysteme) oder daß Oberflächen mit definiertem Feuchtigkeitsgehalt mit solcherlei erhältlichen Produkten direkt verklebt werden können, wobei Folienverbunde mit hoher Verarbeitungssicherheit beim Heißsiegeln erhalten werden können. Es muß angesichts der ansonsten nicht befriedigenden biologischen Abbaubarkeit von Polyurethanprepolymer-Klebern um so mehr überraschen, daß die Polyurethanprepolymerkleber eines erfindungsgemäßen mehrlagigen Folienverbundes eine ebenso gute und hervorragende biologische Abbaubarkeit und Kompostierbarkeit aufweisen, wie dies bei der biologisch abbaubaren Ware bestehend aus Polyesteramiden und/oder Polyestern sowie der Barrièreschicht aus Polyvinylalkohol der Fall ist.

## d2) Polyetherepoxid-Haftvermittler-Lage

In einer besonderen erfindungsgemäßen Ausführungsform kennzeichnet sich der mehrlagige biologisch abbaubare Wandbekleidungsverbund dadurch, daß die papiere Tapetenlage und eine Folie aus einem der biologisch abbaubaren Kunststoffmaterialien, bevorzugt aus Polyester und/oder Polyesteramid unter Zuhilfenahme eines Haftvermittlers auf Basis Polyetherepoxiden coextrudiert sind. Obwohl die Haftung zwischen den Schichten a) und b) für viele Anwendungszwecke ausreichend sein kann, kann diese durch einen entsprechenden Haftvermittler deutlich gesteigert werden. Zu den einsetzbaren Haftvermittlern gehören unter anderem solche auf Basis von Polyetherepoxiden. Dabei kommen alle dem Fachmann geläufigen Materialen auf Basis von Polyetherepoxiden in Frage, sofern sie das Kriterium der biologischen Abbaubarkeit erfüllen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von vollständig kompostierbaren mehrlagigen Wandbekleidungsverbunden der eingangs genannten Art.

Beim Verfahren zur Herstellung von vollständig kompostierbaren mehrlagigen Verbundwandbekleidungen wird gemäß der Erfindung wenigstens eine Tapetenlage auf Papier bereit gestellt, auf welche eine oder mehrere Beschichtungslagen aus biologisch abbaubaren, thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren aufgebracht werden, wobei die Kunststofflagen gegebenenfalls wiederum bedruckt werden.

Die Lage aus biologisch abbaubaren, thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren kann dabei auf verschiedene Art und Weise auf die papiere Tapetenlage a) aufgebracht werden. So ist es beispielsweise möglich den Kunststoff auf geeignete Weise auf die Tapetenlage aus Papier aufzusprühen.

In zweckmäßiger Abwandlung ist es jedoch bei weitem bevorzugt, die Beschichtungslage b) in Form einer Folie auf die papiere Tapetenlage a) zu bringen.

In besonders vorteilhafter Modifikation dieses Verfahrens wird die Beschichtungslage b) als Folie mit einem Kleber auf Basis eines Polyurethanprepolymeren auf die papiere Tapetenlage a) aufkaschiert. Hierdurch gelingt die Kombina-

# DE 198 05 672 A 1

tion einer sehr einfachen Herstellung mit einem Produkt, welches alle an eine handelsübliche Verbundwandbekleidung gestellten Anforderung ebenso befriedigen kann wie es darüber hinaus eine vollständige biologische Abbaubarkeit, insbesondere Verrottbarkeit und Kompostierbarkeit aufweist.

In einer Abwandlung des erfindungsgemäßen Herstellungsprozesses kann es auch bevorzugt sein, daß die Folie ohne Kleber lediglich durch Heißsiegen auf die Papierbasis aufgebracht wird. Diese sehr einfache Aufbringungsweise eignet sich für alle Tapetenverbunde, an welche keine besonderen Anforderungen hinsichtlich der Haftung zwischen den einzelnen Lagen gestellt werden.

Schließlich kann die Beschichtungslage b) mit der Tapetenlage a) auch durch Coextrusion verbunden werden. Hierbei ist die Coextrusion von Papier und Kunststofflagen dem Fachmann an sich geläufig und ohne weitere Probleme möglich. Sollte jedoch auf Grund der zur Anwendung kommenden Materialien die Coextrusion an sich zu einer nur geringen Haftung zwischen den einzelnen beteiligten Lagen führen, so ist es in abgewandelter besonders zweckmäßiger Modifikation des Verfahrens der Erfindung möglich, Folien aus biologisch abbaubarem Kunststoff, insbesondere aus Polyester und/oder Polyesteramid mit der papiernen Basislage unter Zuhilfenahme eines Haftvermittlers auf Basis von Polyetherepoxiden zu coextrudieren. Hierbei wird der Haftvermittler nur in sehr geringen Mengen eingesetzt und darüber hinaus sind auch Polyetherepoxidverbindungen biologisch abbaubar, verrott- und kompostierbar, so daß entweder ein geringer Anteil Polyetherepoxid ökologisch unbedenklich oder problemlos kompostierbar und verrottbar ist.

Nachfolgende Beispiele dienen zur eingehenden Erläuterung des Gegenstands der Erfindung. Zunächst werden verschiedene Ausführungsformen erfindungsgemäßer kompostierbarer Tapetenverbunde unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren näher beschrieben.

20 In den Figuren zeigen:

Fig. 1 einen schematischen Querschnitt durch eine erste Ausführungsform einer erfindungsgemäßen kompostierbaren Verbundwandbekleidung, wobei zur Verbesserung der Übersichtlichkeit die an sich eng aneinanderliegenden einzelnen Lagen mit einem gewissen Abstand dargestellt sind;

Fig. 2 einen schematischen Querschnitt durch eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen kompostierbaren Verbundwandbekleidung, wobei auch hier zur Vereinfachung der Darstellung zur Verbesserung der Übersichtlichkeit die in der fertigen Tapete fest miteinander verbundenen einzelnen Lagen und Schichten mit Abstand zueinander dargestellt sind; und

Fig. 3 eine Graphik in der die Abbauraten von Papier, Stärke und einem  $\approx 1 : 1$  Verbund aus Papier und Stärke gegen die Zeit in Tagen aufgetragen ist.

30 In der Fig. 1 bezeichnet das Bezugzeichen 1 einen vollständig kompostierbaren mehrlagigen Wandbekleidungsverbund gemäß der Erfindung. Dieser weist als Basisschicht eine Rohpapierlage 2 aus bevorzugt holzhaligem Papier auf. Im gezeigten Beispiel ist unter wandnäher Seite die nicht dem Verbund zugewandte Seite der Rohpapierlage 2 zu verstehen. Auf der Sichtseite ist in direktem Kontakt mit der Rohpapierlage 2 eine Kunststofflage 3 aus biologisch abbaubarer Ware dargestellt. Die biologisch abbaubare Ware (Schicht 3) ist mit der Rohpapierlage 2 im gezeigten Beispiel durch 35 Heißversiegelung verbunden. Bei der Lage aus biologisch abbaubarer Ware handelt es sich beispielsweise um das Polyesteramid BAK 1095 der Firma Bayer, das Polylactid <sup>®</sup>l.acea der Firma Mitsui Toatsu oder um ein Stärkematerial <sup>®</sup>Bioflex der Firma Biotec. Des Weiteren ist in der Fig. 1 eine Farbschicht 4 zu erkennen, welche als Bedruckungslage auf der Sichtseite des Verbundes 1 in direktem Kontakt mit der Beschichtungslage 3 ist. Zusammen bilden Rohpapierlage 2, Kunststofflage 3 und Bedruckungslage 4 eine Ausführungsform des biologisch abbaubaren Tapetenverbundes 1 gemäß 40 der Erfindung.

Eine Abwandlung von dieser ersten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird in Fig. 2 dargestellt. Auch hierin bezeichnet das Bezugzeichen 1 einen biologisch abbaubaren Tapetenverbund, der jedoch neben der Rohpapierlage 2, der Kunststoffbeschichtung 3 und der Bedruckung 4 noch eine Schicht 5 aufweist. Bei der Schicht 5 handelt es sich um ein Klebematerial auf Polyurethanprepolymer-Basis, welches zum Kaschieren der Kunststofffolienlage 3 auf die Papierbasislage 2 dient.

## Testmethode

Die erfindungsgemäße Eigenschaft der biologischen Abbaubarkeit wird wie folgt definiert:

50 In einem modifizierten Sturmtest (OEDC-Richtlinie 301 B) werden die zu testenden Polymere, Folien, Lagen und Verbunde auf ihre Abbaubarkeit untersucht. Die Versuchsdauer beträgt 28 Tage. Der Abbau wird nach vorgegebenen Zeitabschnitten anhand der Menge an gebildetem  $\text{CO}_2$  gemessen.

## Proben

55

Es wurde die Abbaubarkeit folgender Substanzen untersucht:

A1: Papier (Kyro PVC C90 g/m<sup>2</sup> der Firma METSÄ-SERILA),

A2: Stärke (Bioplast GF 102/14 der Firma BIOTEC),

A3:  $\approx 1 : 1$  Verbund aus Papier und Stärke.

60 Der Verbund wurde durch Coextrusion des Papiers mit der Stärke hergestellt. Hierzu wird eine Raiffenhäuser Chill-Roll-Anlage verwendet, die einen 50 mm Extruder mit einer 3-Zonen-Schnecke aufweist. Die Drehzahl beträgt 56 UPM, die Bahngeschwindigkeit 11 m/min und die Walzentemperatur 40°C, so daß die Stärkeschicht etwa 100  $\mu$  mißt.

Die Konzentration der Substanzen wurde ihrem Kohlenstoffgehalt entsprechend gewählt. Dieser wurde durch Elementaranalyse bestimmt. Der Kohlenstoffanteil der Prüfsubstanzen beträgt:

65 Papier (A1): 39%, entsprechend werden 30 mg/l, insgesamt 90 mg als Prüfsubstanz A1 eingesetzt (= 11,7 mg Kohlenstoff/l);

Stärke (A2): 54,4%, entsprechend werden 20 mg/l insgesamt 60 mg als Prüfsubstanz A2 eingesetzt (= 10,88 mg Kohlenstoff/l);

# DE 198 05 672 A 1

Papier-Stärke-Verbund: 49%, entsprechend werden 25 mg/l insgesamt 75 mg als Prüfsubstanz A3 eingesetzt (= 12,25 mg Kohlenstoff/l).

Die Prüfsubstanzen werden zur Vorbereitung für die Untersuchung pulverisiert und homogenisiert. Die Zerkleinerung erfolgt in einer Tieftemperatur-Schlagrotormühle unter Verwendung von flüssigem Stickstoff.

Zusätzlich wird zur Überprüfung des Testsystems ein Referenzversuch sowie ein Kontrollversuch durchgeführt. Bei dem Referenzversuch werden 35 mg/l (entspricht 10,2 mg Kohlenstoff/l) Natriumacetat (Natriumacetat puriss., Fluka, Charge 346574/1 1095) als Prüfsubstanz verwendet, bei dem Kontrollversuch wird zur mineralischen Nährlösung gemäß OECD 301 B und dem Inokulum nur Wasser zugegeben.

## Abbaubarkeitsversuche

10

In eine 5 000 ml Braunglasflasche werden zu 2970 ml einer mineralischen Nährlösung gemäß OECD 301 B 30 ml einer wäbrigen Mischung aus Mikroorganismen (Inokulum:  $4,2 \times 10^4$  keimbildende Kolonien pro ml), die aus einem nicht adaptierten Belebtschlamm gewonnen wurde (Kläranlage Hildesheim), gegeben. Die Konzentration an kolonienbildenden Mikroorganismen beträgt  $4,2 \times 10^2$  pro ml in der entstandenen Lösung.

15

Das Gefäß wird anschließend für 24 h mit  $\text{CO}_2$ -freier Luft gespült. Danach werden 3 Gaswaschflaschen an die Luftauslässe der Inkubationsgefäße angeschlossen und die jeweilige Prüfsubstanz (A1, A2, A3 oder Natriumacetat) in die Inkubationsgefäße gegeben. Im folgenden wird bei  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  inkubiert, wobei das System an  $\text{CO}_2$ -freie Luft angeschlossen ist. Die gebildete  $\text{CO}_2$ -Menge wird an den in Tabelle 1, 2, 3 bzw. 4 angegebenen Tagen bestimmt. Nach 28 Tagen wird der Ansatz mit 1 ml konzentrierter HCl versetzt. Anschließend wird für weitere 24 h belüftet, um abschließend die Menge an freigesetztem  $\text{CO}_2$  zu bestimmen.

20

Der pH-Wert der Lösung wird zu Beginn und am Ende eines jeden Versuchs bestimmt. Er beträgt in den Kontrollversuchen 7,59 bzw. 7,56, in dem Referenzversuch (Natriumacetat) 7,90 und in den Prüfversuchen (A1, A2 oder A3)  $7,53 \pm 0,05$  (pH-Meter: Corning pH 240).

25

Die Bestimmung der  $\text{CO}_2$ -Menge erfolgt durch Titration nach vollständiger Absorption des freigesetzten  $\text{CO}_2$  in basischer  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung. Die Rücktitration des verbliebenen  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit 0,05 N Salzsäure erfolgt in den ersten 10 Tagen dreimal, anschließend zweimal wöchentlich. Aus der Differenz zwischen Anfangswert und Wert zum Bestimmungszeitpunkt ergibt sich die Menge an gebildetem Kohlendioxid. Für die Berechnung der Brutto- $\text{CO}_2$ -Produktion entspricht die verminderte Titration von 1 ml einer 0,05 N HCl-Lösung 1,1 mg  $\text{CO}_2$ . Es wird jeweils bis zum Neutralpunkt titriert (pH-Meter: Corning pH 240). Bei der Berechnung der Netto- $\text{CO}_2$ -Produktion wird die  $\text{CO}_2$ -Produktion von Kontrollansätzen berücksichtigt.

30

Die Versuche mit den Prüfsubstanzen A1, A2 und A3 sowie der Kontrollversuch wurden jeweils doppelt durchgeführt.

## Auswertung

35

Die theoretische  $\text{CO}_2$ -Produktion ( $\text{ThCO}_2$ ) der Prüfsubstanz (Natriumacetat) errechnet sich aus der Gleichung (1):

$$\text{ThCO}_2 = \frac{\text{Anzahl C - Atome} \cdot \text{Molgewicht CO}_2}{\text{Molekulargewicht der Substanz}} \quad (1)$$

40

In den Fällen in denen das Molekulargewicht nicht bestimmt werden kann, wird die theoretische  $\text{CO}_2$ -Produktion ( $\text{ThCO}_2$ ) durch Messung des Kohlenstoffanteils der Prüfsubstanz (Substanzen A1, A2 oder A3) bestimmt:

$$\text{ThCO}_2 = \frac{\text{Molgewicht CO}_2}{\text{Molgewicht C}} * \text{Kohlenstoffanteil der Substanz} \quad (1b)$$

45

Der biologische Abbau berechnet sich aus dem Verhältnis von theoretischer  $\text{CO}_2$ -Produktion zur Netto- $\text{CO}_2$ -Produktion nach der Gleichung (2):

$$\text{Abbau [\%]} = \frac{\text{Netto - CO}_2 - \text{Produktion} \cdot 100}{\text{ThCO}_2} \quad (2)$$

50

55

## Ergebnisse

In Tabelle 1, 2, 3 und 4 sind die Meßergebnisse einzeln aufgeführt, während in Fig. 3 die Abbauraten von Papier, Stärke und einem  $\approx 1 : 1$  Verbund aus Papier und Stärke gegen die Zeit in Tagen aufgetragen sind.

60

65

## DE 198 05 672 A 1

Tabelle 1

CO<sub>2</sub>-Produktion und biologischer Abbau für alle Bestimmungszeitpunkte in den Kontroll- und Referenzansätzen

Prüftag	Kontrolle Mittelwert	Referenzsubstanz		
		[mg] CO <sub>2</sub>	[mg] CO <sub>2</sub> brutto	Abbau [%]
		netto		
1	2,3	7,3	5,0	4
4	7,1	44,8	37,7	34
6	11,3	82,5	71,2	63
8	15,3	103,1	87,8	78
11	20,9	115,4	94,5	84
14	28,8	125,2	96,4	86
18	38,2	139,6	101,4	90
21	47,2	149,7	102,5	91
25	52,9	156,9	104,0	93
28	59,1	163,1	104,0	93
29	61,2	165,2	104,0	93
29	61,4	165,2	103,8	92

50

55

60

65

# DE 198 05 672 A 1

Tabelle 2

CO<sub>2</sub>-Produktion und biologischer Abbau für alle Bestimmungszeitpunkte in den Ansätzen in denen der Papierabbau getestet wurde

Prüftag	Papierlage: Probenkonzentration 30 mg/l					
	Ansatz 1			Ansatz 2		
	[mg CO <sub>2</sub> ] brutto	[mg CO <sub>2</sub> ] netto	Abbau [%]	[mg CO <sub>2</sub> ] brutto	[mg CO <sub>2</sub> ] netto	Abbau [%]
1	2,3	0,0	0	2,8	0,5	0
4	13,5	6,4	5	16,0	8,9	7
6	28,6	17,3	13	30,4	19,1	15
8	37,4	22,1	17	41,3	26,0	20
11	51,2	30,3	24	55,1	34,2	27
14	60,3	31,5	24	66,7	37,9	29
18	70,3	32,1	25	77,7	39,5	31
21	79,8	32,6	25	87,5	40,3	31
25	88,3	35,4	28	97,1	44,2	34
28	93,4	34,3	27	103,7	44,6	35
29	96,4	35,2	27	106,3	45,1	35
29	96,5	35,1	27	106,6	45,2	35

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# DE 198 05 672 A 1

Tabelle 3

CO<sub>2</sub>-Produktion und biologischer Abbau für alle Bestimmungszeitpunkte in den Ansätzen in denen der Stärkeabbau getestet wurde

Prüftag	Stärkefolie: Probenkonzentration 20 mg/l					
	Ansatz 1			Ansatz 2		
	[mg CO <sub>2</sub> ]			[mg CO <sub>2</sub> ]		
	brutto	netto	Abbau [%]	brutto	netto	Abbau [%]
1	2,0	-0,3	0	2,3	0,0	0
4	11,1	4,0	3	12,6	5,5	5
6	19,1	7,8	7	20,6	9,3	8
8	26,6	11,3	9	28,5	13,2	11
11	39,5	18,6	16	40,5	19,6	16
14	56,8	28,0	23	54,8	26,0	22
18	74,1	35,9	30	70,3	32,1	27
21	86,1	38,9	32	82,4	35,2	29
25	107,2	54,3	45	92,4	39,5	33
28	122,6	63,5	53	103,0	43,9	37
29	128,2	67	56	107,1	45,9	38
29	128,6	67,2	56	107,6	46,2	39

50

55

60

65

# DE 198 05 672 A 1

Tabelle 4

CO<sub>2</sub>-Produktion und biologischer Abbau für alle Bestimmungszeitpunkte in den Ansätzen in denen der Abbau des Stärke-Papier-Verbunds getestet wurde

Prüftag	Stärke-Papier-Verbund: Probenkonzentration 25 mg/l					
	Ansatz 1			Ansatz 2		
	[mg CO <sub>2</sub> ] brutto	[mg CO <sub>2</sub> ] netto	Abbau [%]	[mg CO <sub>2</sub> ] brutto	[mg CO <sub>2</sub> ] netto	Abbau [%]
1	2,6	0,3	0	2,6	0,3	0
4	8,4	1,3	1	12,7	5,6	4
6	19,2	7,9	6	24,8	13,5	10
8	28,7	13,4	10	38,8	23,5	17
11	47,4	26,5	20	58,5	37,6	28
14	66,3	37,5	28	76,7	47,9	36
18	78,2	40	30	93,9	55,7	41
21	89,8	42,6	32	110,5	63,3	47
25	100,9	48	36	124,5	72,5	54
28	113,6	54,5	40	141,0	81,9	61
29	121,3	60,1	45	150,8	89,6	66
29	122,1	60,7	45	151,6	90,2	67

Die biologische Abbaubarkeit der Prüfsubstanzen wird in Figur (3) graphisch dargestellt. Es zeigt sich hierbei, daß der Verbund aus  $\approx 1 : 1$  Stärke und Papier etwas besser biologisch abbaubar ist als reine Stärke. Dieser Verbund kompostiert daher überraschenderweise wesentlich besser als reines Papier.

## Patentansprüche

1. Vollständig kompostierbarer mehrlagiger Wandbekleidungsverbund aufweisend von der wandnahen zur Sichtseite hin
  - a) wenigstens eine Tapetenlage aus Papier,
  - b) daran anschließend eine Beschichtungslage aus thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren und gegebenenfalls auf b),
  - c) eine oder mehrere Bedruckungslagen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beschichtungslage aus einem biologisch abbaubaren Material besteht, welches im Abbautest gemäß OECD 301 B nach 28 Tagen einen Abbau von >25% erzeugt.
2. Wandbekleidung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Tapetenlage a) holzhaltiges Rohpapier ist.
3. Wandbekleidung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungslage b) biologisch abbaubares Polycaprolacton, Polyester, Polyesteramid, Polylactid und/oder Stärke ist.
4. Wandbekleidung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die

# DE 198 05 672 A 1

Bedruckungslagen überwiegend anionische Tiefdruck-Farbpigmente aufweisen.

5. Wandbekleidung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Lagen a) und b) eine Schicht d) angeordnet ist, wobei d) ein biologisch abbaubarer Kleber auf Basis von Polyurethanprepolymern oder ein Haftvermittler auf Basis von Polyetherepoxiden ist.
6. Wandbekleidung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Mehrlagenverbund im modifizierten Sturmtest in einer kürzeren Zeit vorrotet ist als die am langsamsten kompostierbare Einzelschicht.
7. Verfahren zur Herstellung von vollständig kompostierbaren mehrlagigen Verbundwandbekleidungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, bei dem wenigstens eine Tapetenlage aus Papier bereitgestellt wird, auf welche eine oder mehrere Beschichtungslagen aus biologisch abbaubaren Polymeren aufgebracht werden, die gegebenenfalls bedruckt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungslage b) als Folie aufgebracht wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie mit einem Kleber auf Basis eines Polyurethanprepolymers aufkaschiert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie durch Heißsiegeln aufgebracht wird.
11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungslage b) und die Tapetenlage a) co-extrudiert wurden.
12. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungslage b) durch Besprühen der Lage a) aufgebracht wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Lagen a) und b) unter Verwendung eines Haftvermittlers auf Basis von Polyetherepoxiden coextrudiert werden.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

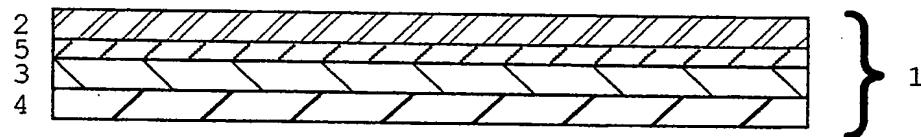
Biologisch abbaubarer Wandverbund

Figur 1



- 1: Wandverbund
- 2: Rohpapierlage
- 3: Kunststofflage
- 4: Farbschicht

Figur 2



- 1: Wandverbund
- 2: Rohpapierlage
- 3: Kunststofflage
- 4: Farbschicht
- 5: Klebematerial

Figur 3

